### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

07-181689

(43) Date of publication of application: 21.07.1995

(51)Int.CI.

G03F 7/32 G03F 7/32 G03F 7/027

G03F 7/027 G03F 7/038 H01L 21/027 H01L 21/312

(21)Application number: 05-345600

(71)Applicant: DU PONT KK

(22)Date of filing:

22.12.1993

(72)Inventor: NIITSUMA AKIRA

# (54) METHOD FOR FORMING PATTERNED POLYIMIDE COATING FILM ON SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a patterned polyimide coating film on a substrate.

CONSTITUTION: A photocrosslinkable polymer compsn. obtd. by modifying a precursor of polyimide with a compd. having a photosensitive group is applied on a substrate to form a coating film, this film is imagewise exposed and developed and the film at the hardened exposed part is converted into a polyimide resin coating film by heating to form a patterned polyimide resin coating film. In this method, a solvent prepd. by adding 2-methyl-2-propanol to a good solvent or a mixed solvent consisting of the good solvent and a bad solvent is used as a developer in the developing process.

•	4

## 特開平7-181689

48 公開日 | 平成7年 | 1995 | 7月21日

€1 i±i∗ *	識別記号	京力整理番号	2 :		技术表示置手
3137 7 30					
	50.				
5 003	€14				
7 088	504				
H.11 11:007					
		審査請求	未請求 請求	項の数 5 FD 全 8 頁	。 最終頁に続く
21.	特願平 5 - 3 4 5	6 C O	(7:1) 出願人	3 9 3 0 2 5 9 2 1	
				デュポン株式会社	
22. 出願日	平成5年(199	3,12月22日		東京都目黒区下目黒:丁目	3.8 番 1.号
			. 470 発明者	新妻 陽	
				神奈川県横浜市港北区新書	5世町4997
				デュポン株式会社中央技術	可研究所为
			!		
			i.		
			İ		

[84]【発明の名称】基板上にパターン化されたポリイミド被膜を形成させる方法

#### (67.【要約】

【目的】 基板上にパターン化されたポリイミド被膜を 形成させる方法を提供する。

【構成】 ポリイミド前駆体を感光性甚を有する化合物 で変式して得られる光架橋性重合体組成物を基板上に適 用して被膜を形成させ、像様露光し、現像し、硬化した 露光部分の被薬を加熱してポリイミド樹脂被膜に転化さ せるパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる 方法において、現像工程において現像液として良溶媒単 独、ある山は島溶媒と貧溶媒とを組み合わせた混合溶媒 にローメチューロープログラールを追加混合したものを 使用することを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族テトラカルず」酸またはそのモニ もし「は、酸無水物と芳香族ごアミ」とから誘導される。 ポリーミト前駆体を國光性基を有する化台物で変統して 得られる元架橋性重合体組成物を基板上に適用して被膜 を形成させ、この被膜を像様に露光し、光露光部分を現 惨波で溶解して除去し、残留した露光部分の被膜を加熱。 してすりごえら樹脂に転化させることにより基板上にパ カーン化されたポートミト樹脂被膜を形成させる方法に おいて、現像液として3~トチャー3~プロパパールを、10、たる。一してここような絶縁膜または層間絶縁膜をプロ 10重量な以上50重量な以下3量で含有する混合溶媒 を使用することを特徴とする上記の方法。

【請求項2】 前記現像液である混合溶媒がデープチロ ラウトンを含有することを特徴とする請求項1に記載び 基板上にパターン化されたポリイミト樹脂被膜を形成さ せる方法。

【請求項3】 前記現像液である混合溶媒が更に、n-プロパイース、イソプロペノール、 カーブタノール ソフタブールの何れかまたはその混合液を5重量に以上 20重量で以下に履て含有することを特徴とする請求項(20)Φペータ、上記組成物のエヌ中の溶剤を蒸発させて、塗 こに記載の基板上にパター、化されたポリイミド樹脂被 膜を形成させる方法。

【請求項4】 請求項1に記載の終光性ポリイミト前駆 体を用いて基板上にバターン化されたポリイミド樹脂被 膜を形成させる方法において、リンマ液としてシャロで キサノンとイファクノールとエーフタブールのいずれか 一方またはその混合液を含有する混合溶媒を使用するこ こを特徴とすると記の方法。

【請求項3】 前記りして液である混合溶媒がシウロベ 中サインを5重量の以上40重量の以下の量で含有する。30 版材料などの光記録体はその機械的強度などの優れた特 ことを特徴とする請求項4に記載の感光性サリイミト前。 駆体を用いて基板上にパター)化されたポリイミト樹脂 被膜を形成させる方法。

【発明に詳細な説明】

[0.00]

【産業上の利用分野】本発明は、中導体製造工業。マイ プロエンフトロエラアに業、写真製版、ボログラムろい 一ポー記録を含むイメートング分野などにおして、保護 膜、絶縁薬、層間絶縁膜、 () シャーション膜、鉛鉄エ レイント 製版材料なビビー感光性基を有する化分物で、40 解像度および機膜特性において優れ機造の発生を確実に ポープとと前駆体を受成して得るわる光架橋性重合体組 成物が必熟造するための方法に関する。更に詳細には、 上記した光架橋性重合体組成物を基板上に施して得しれ る被膜を像様露光し、光露光部を除去することによって 所定のバターンを基拠上に得るための方法に関する。

[] 1 1 1 2 1

【従来の技術】近年、半導体製造工業およびコイニロエ レクトロニクス工業において、耐熱性が高くれつ電気的。 および機械的特性にすぐれたポッセット材脂膜の分子構 造中に複素環基を有する樹脂が集積素子心絶縁膜として、30~【0007】そこでこの芳香族制化水素化合物に代わる

やパッシーション膜として、また高的度実装基板の層 間絶縁膜として用いられてきている。

【0.03】この樹脂で絶縁膜を形成させる場合におい て、この絶縁膜の下層となった血属または導電体と他の 電子掛子はたは装置との間に回路を形式させる必要が生 しゃる。またこに樹脂で層間絶縁膜を形式させる場合に おいても上げ層に関に導電路を設けて導通を取ることが、 必要となる場合が多く、樹脂膜にピアサー」を設け、こ のヒアサースを介とて上下層を導電体で接続することに 七〇加工性にすぐれた感光性ポリイミト前駆体組成物を 用いても成させ、パターン形成法によって絶縁膜または 層間絶縁膜を所望のバターン化された形状のものとする ことが行われるようになってきた。

【リリリ4】上記した感光性ポリイミト前原体組成物を 用いるパターン形成法は例えば次のような工程で行われ

◎堂布:ポリイミト前駆体組成物ワエフを基板上に塗布 すも。

膜を升減する。

◎露光:紫外線露光機上所定のフォトマスクを用いて露 光準度。

◎現像:現像液で未露光部を溶解除去しり、で液で洗浄 してだない。を得る。

◎キュアー、加熱することによってザコビミト樹脂に転 化させる。

【9005】また、写真製版やイメージ、「分野におび て、感光性ポリイミト前駆体組成物を用いて得られる製 性によって注目されるようになった。そしてこのような 感光性ポリイミト前駆体の塗膜に像様露光を行い、未露 光部を現像液で溶解除去する場合の現像液としては例え ばいーメチューローピロリドン。マープチロラフトン キットンやアルコール類および水の混合溶液などが用い られている。

[0.0006]

【発明が解決なるとする課題】しかしながら、ボーイ ミド前駆体を用いずしてミトだカーンを形成する場合、 防止するとともに現像したいス液としての消費ゴストを 考慮しては一・チルッコーピロートンにデュブチロラク 1.等のプログルント前駆体の良溶媒と芳香族作化地差、 アプローン。エステル類等の貧溶媒との損害溶はが現像 液や、シア液として芯く使用されている。同時に環境保 護立びにしまいの影響を考慮した各種基準。規則が拡張 され、その結果として芳香棋民们水湊井の心台物が近年 規制対象となりつつあり、上述にような規模概率してス 液として使用出来ない場合が予想される。

貧密媒であって青雪族衆化ガ素系化合物を使用したとは、 ほ同様の軽像度だよび残獲特性等の現像能力を呈しいだ。 こくミトプター、形成の一重の工程において芳香族表化。 水馬系化合物を使用時と同じ三程制御(例えば現像時間) 等りの下で現像液として使用できる溶媒が水力られては、 る。ここでロスト出の利点から広く使用されている芳香。 族民化九素系化合物と比べ来ることなくまた優れるもの。 でなく同等の特性が得られることは、前世したポリイミ と前駆体組式物を塗布することから始まり、キュアーレ 程を実施する製造ラインを変更するを要せずそれによっ て工程全体の生産性を維持出来る上で非常に重要であ ₹.

【りょうS】解像度が優れておりそして未露光部の残留 がないように上記方法でパターン化されたポリイミト膜 を得ようとする場合、現像時間が極端に長くなり、工程 當理もよび主産性の点で好ましいものではなおった。こ の失点を解決するため上記の組成物ワニスリベーク時間 を短くしたと、パーク温度を下げることなどによって現 短縮されるものの一方では解像度が低下し未露光部が完 全に除去することができなくなり、そしてまた膜の底部 が削られるアンダーカットが起こるという別の問題が発 生する。従ってこのような問題の生じない現像方法の解 明が求められている。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のよう

なた夫技行の問題点を解決するために発意研究を重ねた | 結果、感光性ポープミド前駆体組成物を基板上に強して 得られる被漢に像様露光を行い、これを現像する場合に - 現像時間を短縮し同時に高い解象変で未露光部の残留も ない "ターン形状を行うことのできる現像液を開発して 本発明を完成した。すなわち本発明は、芳香族モトラカ リボン酸またはそこそ。もしくはジ酸無水状と芳香族ジ アミンとから誘導されるポリイミド前駆体を感光性基を 有する化合物で変数して得られる光架構性重合体組成物 てポリイミド樹脂からなるパターンを形成する一連のエーローを用意し、これを基板上に適用して被薬を形成させ、こ の被漠を像様に露光して露光部分を硬化させ、未露光部 分を現像液で溶解して除去し、残留した露光部分の被膜 を加熱してポリイミド樹脂に転化させることにより基板 上にパターン化されたポリイミド樹脂披膜を形成させる 方法において、現像液として3ーメチルー3ープロパノ 一ルを10重量の以上80重量が以下の電で含有する混 企協議を使用することを特徴とするものである。

【3310】本発明による上記した現像・リンス液を使 用することにより、従来使用されていた芳香族炭化玉素 像時間を超縮することも試みられているが、現像時間は、80~化合物を含む現像・リンス液と同等またはそれ以上の現 像能力を呈し、しかも高い解像度と残膜率で未露光部の 残留がなく、芳香族炭化水素化合物使用時と工程制御を 変える必要がなく、すなわち上記パターン形成の為の設 備を変更することがない。

> 【0011】本発明で用いられる光架橋性重合体組成物 は、床の一般式で1.

『式中、瓦 は少なくとも3個の炭素原子を含有する4 価の基、Riは少なくとも3個の炭素原子を含有する2。 価の基、E1、E1、E1およびR1はいずれも炭素原子数。 1~11の1個の脂肪族の基、1個の環状脂肪族の基、 芳香族の基と脂肪族の基が結合した1倍の基 これらの 40 【化合】 基が、コゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアド基、メ

トキシ基、アセトキシ基などで置換された基または水素 原子であり、これら4個のRは同じでもよく、異なって いてもよい、

【6612】民 の具体例としては、例えば

【0013】 R'の具体例としては、

nは1または2以上のず:アミト酸の繰り返し単位を表す)で示される芳香族チトラカリずン酸またはその酸一無水物もしては酸工無水物と芳香族シアミ」とから誘導されるポリイミト前駆体すなわちポリアミト酸を感光性 巻を何する化合物で収成して得られたものである。

【 0 り 1 4 】 R'、 R'、 R'をよび R'の具体例としては、 C His ー、 C His C His ー、 C His C His i ー 、 C Fis C His i ー 、 C Fis C His i ー 、 C Fis C His ii ー などかまげられる。

【いっ15】上記したポルアミと酸の製造に用いられる 茂香族デトラカルオン酸 40 無水物の具体例としては、 ピ ロマニット酸二無水物 FMDA 3,4.3 .4 サイン・ゾフェブンテトラカです。酸二無比物(BITE A)、 1、4、5、5 ーナフタレンデトラカーナン酸 7.無 が物、亡、3、6、7 ーナコタレンテトラカミナン酸工無 が物、1、2、5,6~ナフマンンデトラカルザン酸二無 元物、 3、3~、4、4~ テンフェニルデトラカルナ、酸 三無水物、2、2~ 3、3 -- 2 フェニュナトラカミナ ン酸二無水物に2,3,3~.4 ーシュニエルデドーだ ルボン酸二無水物、2,2~ヒア 3 4~5 セルナギン フェニスンプロバンに無かれ ( 2 - 4 7 8 4 - 3) 4 - ジカルボキシンエノキ。 ニュニル プロパン 1無 水物に 2、2 ーピス(4 ー - 2 - 3 ーシオオサギシフェア キシンフェニルシプロペンゴ無さ物、ヒス 3,4 - シ カルボキシフェニル》スミサン二無水物、ヒス(3。4) ージカルガキシフェニルドエーモ 5三無水功、ビス (3) 4 - ジカルボキシフェビル メタン二無水物およ

びペコンシー3 4 部 11.1.5 = チェラカンボン酸に無水・

物、シフェニッチすエーデルデミラカルオン酸工無水物、およびジフェニルマルす。デトラカルザン酸工無水物、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【りり16】また、上記したポリアミド酸の製造に用い

られるもう一方の成分の芳香拵シアミンの具体例として は、m-またはp-フェニレンシアミン 4,41-ま ti(3,3) = irsin 1 + irsi $[3,3] = i \ T = 7 i \ 7 i \ 7 i \ 1 i \$ は3,31-3アミノジフェニリメタン、4,4 --また - 30 は3,3~~シアミノシフェニキスキボン。4.4~~ま たは3,3 ーチオシアニジン、ビスー、4ーアミノブ ニニルンピアットリアルサロメチルに イタンに 4、4~ ーシアミアインプフェニン 1.5ーシアミノナフタレ こいピアー(4+アミ(でまニルドーシメチルンラン、 ビスー・4ーでき 1 マェニル・ーシエチルンラン、ビス - 4-アミイフェニュ・デンフェニキシラ! ヒスー 『4-アミノフェニコキュリーシメチリシラ』 ヒマー 4ーアミ (フェニル) … エデリオスフィ, オキサイ ト、11-- ピマー(4-アミノフェニミ) - ローメチ -40 DFFEL,  $N = \{ 27 + 4 + 73 \} / 72 \pm 24 \} = N$ ーフェニル アミンに 4,4 1 ー イチレンピスー To - 2 4、4~・メデンシヒスー(3-メチ ロロアニヒル - 4,41 ーメチェンピス = 2 - エデュ ルアコーリー アニレンド しょ、4) ーメデレ、 ヒター 《2-メトキン アニリンル 1.5 ーナチン: ビスー 2-アミノマ エノールだしょ. 4、4、一メデレンピスー(2~メデルア エリンテ、 4 47 - オキ、ビスー /0 - メトキシアニ ・シルには、4、4、一才キシピスーであっり口コアニジ ニャ、 5、5、7 キシピスー(2 - アミノブモノー - 81 - ルテ、4.41 ーチオピスー(2~メモルチュリン)。

4 4 一方でピアー コーストキシマニ コーレギー □ 一手寸とスー・3ークロロアニック ((4)4) = さったニッピスー ミーメチリアニリン 4.4 -ないボニッピスートミーニトキシアニッシー、4、4、 ースルオニリゼスト コーカロロアニール 、6.81 ースしきニリピアー コーアミイフェニージ いるい 3年 三ジャチルーは141 ージアミアベンプロエノン 3.31 -ジメトキシー4.41 -ジアミアベンバラエノ ン、3、3~-ジラココー4、4~-ジアミン・(1) ゾフェ アン、4、4~~オキシジアニリン、4~4~~~ツブロー 11. 茎板への適用りために有細されて粘膜を低下させられ、 ピッチンパアニッツに 3、3~ =ジラロロベンチジン 3、31ージメデルベンデジン、3 5 ージス・キシベ 〕 尹☆2、3 3 一ジカルボキシベンチジン、シアミ プトルエン、4,41 -メチンンピスーパ3-カルボギ シアエト」がおよびこのものの種々のエステル類。そー アミアーミー(4円アミノロビニル) ーン、3 コートリ メモンド、ダンギよびドーアミステント(4~-アミノ フェニールリー1、3、8~トリメチルとンダン、 立びに これらの混合物が挙げられる。

低台物での変式はポリイミト前駆体への感光性基を有す。 る化台物の混合によるが、またはポリイミド前駆体の側。 鎖への感光性基の導入によって行われる。ポリイミト前 | 製体に混合される感光性基を有する化合物としては感光 性モニアーとして知られている化合物、例えばトリメチ ロールプロパントミアクリレート、トリスチロールプロ パント 主・タフリシート、ポリニチレングリコー しがて テリシー・、 ポリエチレング 4コール むメタカリシー ト、ロ, Nーシメチルアミノエチルメタクリレート等の プト化合物、同田二ルスルボニルマレイミト等のマレイ ミド類、ドタグリル酸エチルイソシアネート等のイソン アネート類等が掌げられる。これらの感光性モノマーは ポリイスド前駆体中にし、01重量な~100重量%で 量で混合される。

【3):3】また苦りるミ子前駆体の側鎖へ導入される。 恋光性甚らしては 炭素+炭素二重結合を有する基づ代 表的で、ビニル基。アプル基、アクリル基、トタクエル 基、フレナミル基、マレイミド基等を有する基が挙げる れるが、これらに限制されない。そしてこれの印感光生(4) 養はエステル結合、エーテル結合、アミド結合、カレダ ひ結合 尿素結合などの化学結合を含してポートミド前 | 起体の側鎖中に導入されるが、または芳香核に直接的に 導入されてポリイミト前駆体に蒸光性を付与する。本発 明の感光性ポッツミド前駆体は、前記したデッカカルボ 少酸二無水物および芳香族ジアミンを有機極性溶媒溶液。 中で、抱弁下で、重報会させることによって製造され、

【1~14】この重複合気でで使用し得る有機極性溶媒 といては、例えばは、ロット・デー・サンムアミドー ガー

(N) ージエチ、ボルロアミド、N.Nージステレアセド 「アミト」ス,N=シエチ、アセトアミド、ロ,N=ジメチ リストニンマセトアミド、バースデリカブコラクタム 37メチリスンカキシス、ローメモルーミーピロで答い。 並以手してした。これ手骨へ手した気が不多型。チャラ スチュスリボン、Ninistotation 10 - ピロード分等を挙 げることができる。これらら客撲は心単独でも、2種4 上の組み合わせでも使用し得る。ここようにして調製さ |利力元号標性重合体組筑物は好ましては容裝に容解され る。この際使用される溶媒としては17.1/17 ージメチル カルムマミド、ロ.ト´ージメデルアセトアミドニャー プチロラフトレ、ロートチルピロリ・シなどが挙げられ るだこれらに限定されない。

【 0000】溶媒で希釈された光架橋性重台体組成物は 次にで基板上小道用される。この基板上への適用法とし ては、スピンコーター、ロールコーダー等が代表的であ 月、基板としてはシリコンでエバー、エリコムにビ素文 エルー、カラス、カラミックス、銅利またはそれら基板 【3・13】 エスずりべきと前駆性の感光性基を有する。20、上に素子を構成した基板が代表例として挙げられる。 このよりにして基板上に適用された光架構性重合体組成 物の塗膜は次いで乾燥工程に付される。この乾燥工程で は循環式オープト、ホットプレート、赤外線加熱器によ るパークが一般的であるが、これらに限定されない。今 一点温度は好ましては50~130~が良い。乾燥時間 は膜厚によって異なるが3分~15時間である。乾燥後 の膜厚は好ましては1~50cmであるか、この膜厚に 競定されるものではない。

【一031】このようにして基板上に適用され、乾燥さ メタンアウニシート類、デオグリコール酸等のメルカー 30 れた光架棒性重合体組成物の塗膜は抗いて像様露光に付 される。露光の方法としては、通常のフォトレジストエ 程に用いる紫外線露光機によりフォトマスウを通して崇 外線を照射する方法がとられる。露光時間は光架橋性重 台体 添加剤の種類、量むよび露光機の光強度等によっ で異なるが、一般的には1和~1時間の間で最適な時間 か設定される。露光後に更に熱処理を行う場合もある。 ガレ そのときの熱処理温度は40~180%。時間は1 料や1時間が良い。その際の加熱方法はヘーク方法と同 様に循環式オーヴレ、オットポレート、別外線四熱器な 当が用いられる。

> 【1012】次にでこの修様露一後の塗膜は現像工程に 付される。現像は像様露光によって硬化され溶媒に不溶 生となった部分が基板上に張り、宋露光で海域に可溶性 の部分を容媒で各難して除去することによって行われ、 る。本発明ではこの現像のために使用する店袋にすなわ も現像液としては該重台側の助溶媒単独 だるいは良容 - 故と貧多様を組み合わせた昆台容談でに対して - 貧容談 と別でローメデリーコープログベールを加えたものを使 用することを特徴とするものできる。ルートディーシー プログラー、を知えることには、ポードスト前駆体を現

像する速度が増加し、未露光部の残りの少ないが少なく 且つ解療度が改善されたパター、形式を行うことかでき

【こびこり】島治媒としては21、N ーリメチルボルコ アミト、N,ドニージメモルアセトアミド、ショコペン タブ. ミクロにキャブ. 、コーメデ.. ピロット. . . - 27 元ロラクト、、・メチルスルブキント、・キサメデ カリン酸トリアミト、アセトニトリル、チトラヒトロア うじ等が描げられるが、該重台体を溶解するものであれ ばこれらに限定されない。また、これらは単独でまたは、10。 ご種類以上の混合物としても用いられる。貧溶媒として はく メタフースにエタフール、イソプロピルアルコー 耳、ばいトルエン、キャレン、エチスペンゼン、イソブ ロビルインセントでセトレーメデルエチルケトン、メデ ガセロッルフ、エチルセロッルで、オップロピルセロッ ルブ、カープロピルアルコール、イソフチルアルコール 等が挙げられるが、これらに限定されない。またこれら は単独でまたはご種類以上の混合物としても用いられ

【60024】本発明で用いる現像液の混合溶媒は、貧溶 20 媒としての2~メチカッ2~プロパノールと良溶媒単 独、あるいは良溶媒と貧溶媒との混合液とを混合したも のであって、この場合良溶媒としては、上記溶媒を選択 して使用するものであるが、パター)加工性、現像速度 等を考慮に入れるヒィーフチロラクトンが好ましい。混 台箔媒中、2・メチルー2=プロパノールは10~80 重量%の範囲の量で用いられるが、該重合体の種類、添 加剤の種類、あるいは良溶剤と黄溶剤との混合比によっ て最適な量を選べばより。本発明では、このような現像 液を用いることにより現像速度を大きくすることがで き、安定的に解像度の高いパターン化されたポリイミト 樹脂被膜を形成させることができる。しかしながら、用 4.られることメチルービープロパノールは融点が約25 90 上高い凝固点をもつために、混合溶媒とした場合でも 低温においてはビーメチル・ビープロパブールの発置。 分離の可能性がある。そこで、8-4年以上8-プロバ 一ルの凝固、分離を防ぐだめにも一プロパノール、イ とプロスフールによってタフールには イブタフールにい ずれたあるいはそれらこ組み合わせをこってり重量とい 外では、現像液体型のパターに加工性が損なわれること になる。

【しらじる】現像方法はでず、一現像にディップ現像、 超音波現像、バトル現像が挙げられる。現像されパター ン化されたポリイミト前駆体の塗膜は、現像波および注 解したばりとよど前駆体を取り除っために直ちにしょス 液で洗浄される。そりス液としてはアセトン、メチルエ チルケトン、ドチリセコッカブ、エチルセコッルブ、・ タフテル、エグリール。nープロピルアルコール、h \*\* プロピルアルコール、トルエン、キシレン、エチルベー 3%。アミック酸前駆体の溶液を得た。

ゼ. 、水、1-メトキシー2-プロペノール等が挙げる れるが、これらび限定されない。またこれらは単独でま たは2種類以上に混合物としても用いられる。

【うっこ6】本角田においては、リンス液としても良活 媒であるシガロのキサブ」を5~4)重量に含有する混 台海媒を使用し、1000年サインを引重量に井満含む りして液を用いて洗浄した場合、パターシのエッジ部分 において基板と形式されたずつごよう樹脂被膜との間に はかれが生じる問題が生じ、40重量に以上の良密媒で |あるシリコパキサーンを含有する混合溶媒を用いてリン アー洗浄) した場合、ポリイミト樹脂被膜内に形成され たパターンの断面にぬかみか生しる問題がある。リンス 液としてシアロデキサインと混合される他の溶媒とし て、現像工程において現像液と組み合わされて使用され ること並びに現像液の溶解パラメータ(例えば、下記ぶ SMALLの式で表わされる凝集エネルキー出度する用 いて表わせれる、特に2=メチル~2~プロパノーでは 溶解性に類似した溶解性を呈すことが望まれ、したから て、ピツフタノールを用いることが好ましい。

[0027]

【発明の効果】本発明の方法を用いて光架橋性重合体組 成物をパターン形成することにより、後来しそのコフト 効率から広く使用されていたか。今後環境保護の目的が ら使用規制を受ける芳香族炭化水素の貧溶媒に代わって 奥密媒との混合物の現像液としてデカビミド・パター! 形成法に使用することができ、そのとき芳香族炭化水素 以上の解像度、現像速度ならびにガラック、腔溝、ある いは基板からのはかれのない。更には未露光部の残り彼 膜室を減少させたずりずミト被膜感光性デリイミト前駆 30 体パター、を形成することができる。例に本発明および その対果を実施例により説明するが、本発明はこの実施 例によって限定的に解釈されるものではない。

【0008】ポリイミド前駆体製造例

3,2-ヒスト3,4-シカシオキシアビエルリスキャマ 小寸ロプロパンに無水物とは、4~-オキシジアニリン の混合物の重量比がパンメチリーミッピロリトンに対し てもりなっすららになるようにパーメチョン ミーピロコ トンに混合した後、ことでにおいて複雑し重金を完了さ せてポッアミック酸重合物を得た。ここで、前記酸無効 範囲で混合するのが望まりた。こんどの重量なの範囲は、40、物に対する前記(アストのモリカは) 8~1 とどの範 囲であり、望ましくはり、98か好ましい、得られたず。 リアミング競重台物に、モン北でリ 1~1 りの範囲に なるようにワードチンジエネット シアミンジィタファン 一十五混合し、よるりにおいて推進した。古子に導しれ た混合物に 4.4~ - (3 エチルアミン) ベンソフェ ノン(1.15鬼、2=メルカプトへンジキサゾール2%) ビス (2・オル・コンロロフェニュー4、5 -シフェニ シェとよずゾールと、と、それぞれポリアミッケ酸塩台 物に対する重量比にコルて混合し、感光性をもったポリ

#### 【500日】実施利1

シリコンウェド上にスピンコータを用いて得られた感形。 生ポリイミド前駆体の客液を塗布した。塗布条件は、5 1.001元式、80秒であった。次にこの塗膜を6503. 分その後101039の条件でボットガンドト上でバー かし、厚み約20m出の場。イミド前駆体の金漢を得っ た。この漢に、ちゃらしらし出のラインアントスペース。 が印刷されたフォトマスタを密着させ、キャノリ社製画 LA-501日露光機を用いて、365kkの水銀ランプ の1線を使用して、160ml/cm<sup>2</sup>のエネルギーで露光 12 4重量%、2-メチュー2ープロパノールが2つ重量 した。露光後ャープチロラクトンが13重量を、2ー・ チルー3ープロパソールがもり重量おからなる現像液。 と、イップタスールがS5重量%、シャロベキサノンボー 15重量%からなるリンス液を用いて、ポリイミド前駆 体塗膜の現像を行いパターンを得た。この時の現像時間。 は25秒であり、未露光部におけるポリイミト前駆体の 現像液に対する溶解速度は18gメイェであった。また。 露光部における現像前の膜罩に対する現像後の膜厚の割り 合、すなわち残膜率は95%であった。

【0030】実施例2

実施例1と同様に厚み20μmのポリイミド前駆体の塗 膜を得た。その後の露光エネルギーは1線で1らし頭。 cm<sup>2</sup>であった。Nーメチルー2-ピロリドンが50重量

ミーシースチェーミーグコマー・こび3ミ重量になるな る現像校とイドブタドー、ガラ!重量し、シカコハギヤ インが30重量とからなむリフス液を用いて、現像を行 ... (ターンを得た。現像時間は100秒であり、未露光部 の溶解速度は100% ≥、また残襲率は90%であっ ÷\_ :

#### 【11131】 実施例3

実施例12同様に厚みてしょかの塗膜を得て、19しが | イヹ の1 線で露光を行った。ドープチロラクトンが 6| - ほ、エーブタメールが3重量おとからなる現像液と、イ ソブタノー 1911重量器、シタロハキサノンが15重量 %からなるリンス液を用いて現像を行いだターンを得 た。現像時間は2.3秒であり、未露元部の溶解速度は1 8.5mg/s、また残漠率は95%であった。

【4032】比較例1~3

実施例と同様に塗膜を形式し、160mパは、のエネル ギーの「線を使用して露光像、下記のような現像液とり ンス液との組み合わせでスプレー現象、リンスを行いポ 00 サイミド前駆体パターンを形成した。それぞれの場合の 現像時間、未露光部の溶解速度および残膜率は表1に示 す通りであった。

[0033]

	現像液(重量%)	<u> リンス液(重量%)</u>
比較例:	γープチロラクトン/ 2ーメチルー	オソブタノールアンタロ
	2ープロパ <sub>×</sub> 'ール=:5/8.5	へまサフン=88/こぎ
2	γープチロラクトン。2ーメチルー	オソブタノールアンタコ
	2 - プロパノール≕ ・0 / 1 0	ヘキサノシ=チェノ3.5
3	<b>アーブチロラクトン/3-メチルー</b>	イソブタノールアシフロ
	2 - プロパナールアューブタノール	ペキサノン=90/110
	= 6 0 / 1 5 / 2 5	

以上の実施例、比較例の条件および結果をまとめて表1 に示す。

[0034] 【表 1 】

	膜厚	残膜率 (%)	露光エネルギ (nJ/cm²)	:	現 像 波 法 (重量比)
実施例1	20	95	160	スプレー	- γープチロラクトン/2ー メチルー2ープロバノール =70/30
2	20	96	160	スプレ・	- N-メチルー2-ピロリド ン/2-メチルー2-プロ パノール=50/50
3	20	95	160	スプレ	- $\tau$ -ブチロラクトン/2-メチル-2-プロペノール/n-ブタノール=64/27/9
比較例1	20	98	160	スプレ	-
2	20	93	160	スプレ	
3	20	95	160	スプレ	
		₹像速度 mg/s)	解像度	クラック 有 無	ベーク条件
実施例1		18	良奸	なし	85℃/3分および120℃/3分
2		20	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
3		18, 5	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
比較例1		9	不良	有	85℃/3分および120℃/3分
2		22. 5	不良	なし	85℃/3分および120℃/3分
3		18.5	不良	なし	85℃/3分および120℃/3分

フロントページの続き

 (51) Int. Cl. 6
 識別記号
 庁内整理番号
 F I
 技術表示箇所

 21/312
 B 7352-4M
 H01L 21/30
 569
 E